

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—29323

⑤Int. CP.
C 03 C 3/12
C 03 C 3/30

識別記号
1 1 5

⑥日本分類
21 A 22

庁内整理番号
7417—41

④公開 昭和53年(1978)3月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④再帰反射用高屈折率ガラスビーズ

②特 願 昭51—104505

②出 願 昭51(1976)8月31日

②発 明 者 小西守

大津市膳所池の内町831番地の

②発 明 者 今村行延

滋賀県甲賀郡水口町虫生野1011
番地の2

②出 願 人 日本電気硝子株式会社

大津市晴嵐二丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

再帰反射用高屈折率ガラスビーズ

2. 特許請求の範囲

重量百分率で、

TiO₂ 51%～54.5%

BaO 2.5%～3.5%

SiO₂ 6%～18%

PbO 1.5%～8.5%

CaO 0.5%～2%

を含み、ガラス形成性化合物であるSiO₂、BaO、⁴⁹CaOは実質的に含まない屈折率⁴⁹が2.15以上の再帰反射用高屈折率ガラスビーズ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2.15以上の屈折率を有する再帰反射用高屈折率ガラスビーズの組成に関する。

一般に高屈折率ガラスビーズは、再帰反射性能の優れた製品、例えば反射シート、反射板等を作る場合に最も重要な材料となる。これらの製品に

最大の反射性能を与えるガラスの屈折率は、ガラスビーズが密着中に一部屈出した状態で使用される場合には約1.9であることが確立されているが、反射シートのように樹脂でその全部が覆われた状態で使用される場合には、樹脂の屈折率が約1.5であることから、当然1.9よりも大きい屈折率が必要となる。

ところで、約2.0以上の屈折率を有する高屈折率ガラスは従来から数多く提案されており、それらを主要成分をもとに整理すると、次の3つの系、即ちPbO-TiO₂系ガラス、BaO-TiO₂系ガラス、TiO₂-BaO系ガラスに大別できる。この内、PbO-TiO₂系ガラスは溶解性が比較的良好で、しかも原料も比較的安価なものでよいから、非常に魅力的であるが、生産上に於て鉛が人体に及ぼす影響、排気ガス中の亜硫酸ガスにより硫化物が還元されて屈化する現象等を考えると、にわかに採用しがたい面があり、特に最近では公害との関係もあってPbOを使用しない傾向にある。また、BaO-TiO₂系ガラスは、特にBaOの原料が極めて高

面であるため、実用上余り好ましいものとは言えない。一方、 TiO_2 - BaO 系ガラスは、溶融性が悪く、失透し易いという欠点はあるものの、上記公害の問題もなく、また原料も比較的安価なものであるため、溶融性の問題、失透の問題を解決できれば、実用上最も好ましいものと考える。

前記 TiO_2 - BaO 系ガラスを展示した特公第48-31736号では、このガラスは通常の方法では溶融できないものの、特殊な方法(ガラス原料の混合物を所定の大きさの粒子とし、これをプラズマジェット或いはアークガスにより降動的に溶融する)によつて溶融が可能であるとしている。同じく TiO_2 - BaO 系ガラスを展示したものとして特公第41-12223号、特公第46-21576号が挙げられるが、これらは失透を防止する目的で SiO_2 、 B_2O_3 のようないくつかのガラス形成体化合物、或いは Al_2O_3 のようないくつかの中間体化合物を添加することを提案したものである。このように、溶融性の問題、

失透の問題の解決に種々の試みがなされているが、実際にはガラスの屈折率との関係でなかなか難しい面がある。即ち、屈折率の高いガラスを得ようとするば、必ずと TiO_2 の量を増やし、同時に屈折率を極端に低下させるような成分、例えば SiO_2 、 B_2O_3 のようないくつかのガラス形成体化合物、或いはアルカリ金属化合物等を減らす必要があるが、逆にこのことによつて溶融性が極めて悪くなると同時に失透し易くなる。また、溶融性、失透の問題を改善しようとするば、屈折率の低いものしか得られないように、ガラスの屈折率と溶融性、失透の問題との間には相矛盾する点が存在するとされていた。

従つて、本発明の目的は、上記相矛盾する問題を改善し、溶融性が良好で且つ失透化しにくい高屈折率(2.15以上)の再帰反射用ガラスビーズを提供することにある。

先ず再帰反射用ガラスビーズによつて最も重要な要件の一つである屈折率を2.15以上に維持するため、 TiO_2 の下限を51重量%に、また良好

な溶融性を確保するために TiO_2 の上限を54.5重量%に定め、他の成分の検討に入った。この検討の過程で特に目を引いた点は、従来ガラスの液相温度を下げ、失透化傾向を抑える成分として積極的に添加されていた SiO_2 、 B_2O_3 が意外にもガラスの液相温度を上げ、失透化傾向を増大させるということである。また、上記成分が屈折率も低下させるという点を考え併せると、当然これらの成分は添加すべきでなく、本発明に於てはこれらの成分を積極的に排除することとした。尚、第1表は、基質ガラス(重量百分率で、 TiO_2 : 53.5%, BaO : 20%, ZnO : 12%, SrO : 4%, CaO : 0.5%)の BaO を SiO_2 、又は B_2O_3 で置換していった場合の液相温度の変化を調べたものである。

(以下余白)

第 1 表

		液相温度(°C)
基質ガラス		1310
SiO_2	0.5%	1326
	1.0%	1330
	2.0%	1340
B_2O_3	0.5%	1323
	1.0%	1327
	2.0%	1336

また、他の成分についても種々検討した結果、溶融性が良好で且つ失透化しにくい高屈折率(2.15以上)の再帰反射用ガラスビーズを得るためには、下記の組成範囲内になければならぬことが判明した。

TiO_2	51~54.5重量%
BaO	25~35重量%
ZnO	6~16 "
SrO	1.5~8.5 "
CaO	0.5~2 "

ガラス形成体化合物である SiO_2 、 B_2O_3 は

実質的に含まない。

尚、上記要件の中で「ガラス形成性成分である SiO_2 、 B_2O_3 は実質的に含まない」ということは、原料中僅かに存在する不純物の混入については是れを容れず、上記成分の原料となるようなものについては積極的に排除することを意味する。また、任意成分として、2.5以下の Na_2O 、 K_2O 、及び5.5以下の Li_2O 、 CaO 、 MgO 、 WO_3 が添加可能である。

上記の如く組成範囲を限定した理由は以下に示す通りである。

SiO_2 が 5.5 以下になると、他の成分との割合で 2.5 以上の屈折率が得られず、5.5 以上になると溶融性が悪くなる。

B_2O_3 が 8.5 以下になると、所定の屈折率が得られず、1.5 以上になると失透化し易くなる。

Na_2O は屈折率を余り下げずに屈折率を下げる効果があるが、1.5 以下になるとその効果がほとんど得られず、5.5 以上になると溶融性が悪くなる。

CaO は屈折率を非常に下げる効果があるが、

0.5 以下ではその効果がほとんど得られず、2.5 以上になると所定の屈折率が得られなくなる。

B_2O_3 は残りの成分というべきもので、屈折率、溶融性、失透化傾向を考慮して 2.5～3.5 の範囲にする。

ガラス形成性成分である SiO_2 、 B_2O_3 は屈折率を低下させる成分であり、また意外にも屈折率を上げて失透化傾向を増大する成分であることが判明したため、実質的に含まないこととした。

上記成分の原料としては、通常炭酸塩、硝酸塩、水酸化物等を用いるが、炭酸塩或いは炭酸塩はガラスを黒色に着色する傾向があるので避ける必要がある。

本発明のガラスを用いてガラスビーズを製造する場合は、先ず前記組成範囲内のガラス原料をよく混合した後、電熱耐火容器内にて、白金製つば、或いは槽室内で $1400 \sim 1500^\circ C$ の温度で溶融する。次に、この溶融ガラスを微小で且つ真円のガラスビーズとするのであるが、次の3つの製造方法のいずれによっても製造可能である。

1つは、前記溶融ガラスを直接水中に投じてガラスカレットにし、このガラスカレットを乾燥、粉砕、粒度調整した後、高圧の気流とともに空気に吹き飛ばし、表面張力によってガラスビーズとする。もう1つは、前記溶融ガラスをノズルより押し出し、この溶融ガラス流を高圧流体を吹きつけて物理的に破砕すると同時に、空気を飛行する勢に表面張力によってガラスビーズとする。

第2表は本発明のガラス組成及びその屈折率、液相温度を示すものである。

(以下空白)

第 2 表 (重量%)

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
SiO_2	53.5	52.0	54.0	54.0	55.0	53.0
B_2O_3	30.0	29.5	27.5	29.0	23.5	26.5
Na_2O	12.0	14.0	11.5	10.0	13.5	9.5
CaO	4.0	4.0	6.0	3.0	6.0	2.0
K_2O	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
屈折率	2.206	2.195	2.21	2.205	2.20	2.17
液相温度 ($^\circ C$)	1310	1308	1320	1307	1322	1300

	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
SiO_2	55.0	53.0	53.0	53.0	54.0	53.0
B_2O_3	26.5	23.5	23.0	23.5	31.0	29.5
Na_2O	11.5	9.5	15.0	11.5	7.0	12.0
CaO	8.0	4.0	2.0	5.0	7.0	4.0
K_2O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
屈折率	2.21	2.18	2.21	2.18	2.17	2.18
液相温度 ($^\circ C$)	1315	1307	1312	1315	1306	1295

以上の如く、本発明は、従来は失透化傾向を抑

えたとされているが、実際には失速化傾向を増大する SiO_2 、 B_2O_3 を実質的に排除することによって、屈折率の低下を防止することができた。また、良好な溶融性を維持し、且つ失速化傾向を極力抑えつつ、一方では屈折率の低下に大きな影響を与える成分を可能な限り少くすることに成功した。

特許出願人 日本電気硝子株式会社

代表者 長 崎 準 一